

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-098430

(43)Date of publication of application : 10.04.2001

(51)Int.Cl.

D01F 9/127  
C01B 31/02  
// C01B 3/00

(21)Application number : 11-309802

(71)Applicant : EBARA CORP

(22)Date of filing : 24.09.1999

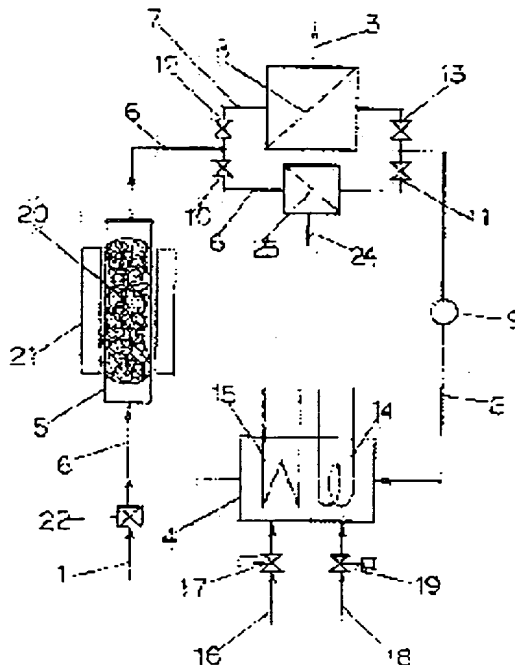
(72)Inventor : ITO KANICHI

## (54) METHOD FOR PRODUCING CARBON NANOFIBER

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for rapidly producing a carbon nanofiber capable of raising formation rate of carbon nanofiber and responding to a large amount of demand.

**SOLUTION:** This method for producing a carbon nanofiber comprises bringing a raw material gas such as ethylene, carbon monoxide, etc., into contact with a fine particle metal catalyst of iron, nickel, cobalt, etc., preadjusted, outside a reactor, to particle diameters in a fixed range of several to several hundred nanometers in a stationary state in the reactor to decompose the raw material gas, floating a carbon nanofiber formed in a fixed time in a gas and collecting the carbon nanofiber by a filter.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3355157

[Date of registration] 27.09.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-98430  
(P2001-98430A)

(43)公開日 平成13年4月10日(2001.4.10)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーム(参考)
D 0 1 F 9/127		D 0 1 F 9/127	4 G 0 4 0
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z 4 G 0 4 6
// C 0 1 B 3/00		3/00	B 4 L 0 3 7

審査請求 有 請求項の数3 書面 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-309802

(22)出願日 平成11年9月24日(1999.9.24)

(71)出願人 000000239

株式会社荏原製作所

東京都大田区羽田旭町11番1号

(72)発明者 伊藤 寛一

東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社  
荏原製作所内

(74)代理人 100091498

弁理士 渡邊 勇 (外2名)

Fターム(参考) 4G040 AA33

4G046 CA02 CB01 CB08 CC01 CC08

4L037 CS03 FA03 FA04 PA07 PA21

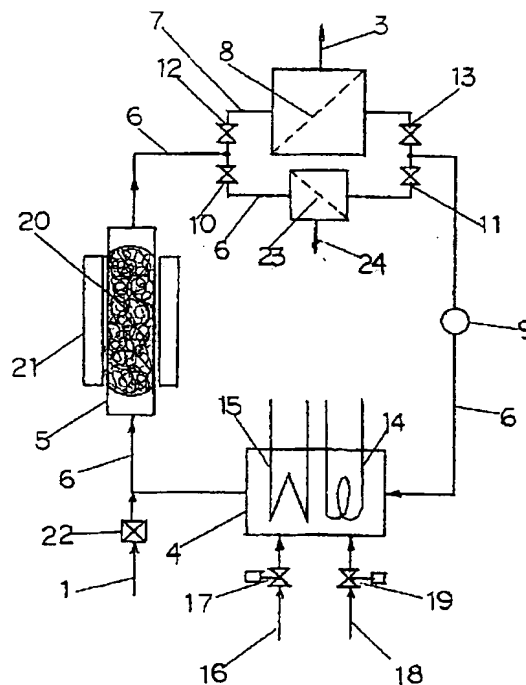
PA28 UA20

(54)【発明の名称】 カーボンナノファイバーの製造方法

(57)【要約】

【課題】 カーボンナノファイバーの生成速度を高め、大量需要に応え得る迅速な製造方法を提供する。

【解決手段】 予め反応装置の外で数〜数百ナノメートルの範囲の粒径に調整した鉄やニッケルやコバルトなどの微粒金属触媒を、反応装置内に静止した状態でエチレンや一酸化炭素などの原料ガスと接触させて熱分解し、一定時間経過後に生成したカーボンナノファイバーをガス中に浮遊させてフィルターで捕捉する方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 予め反応装置の外で数ナノメートルから数百ナノメートルの範囲の粒径に調整した鉄やニッケルやコバルトなどの微粒金属触媒を、反応装置内に静止した状態でエチレンや一酸化炭素などの原料ガスと接触させて熱分解し、一定時間経過後に生成したカーボンナノファイバーをガス中に浮遊させてフィルターで捕捉することを特徴とする、カーボンナノファイバーの製造方法。

【請求項2】 熱分解温度以上の温度で磁性を有するコバルトなどの金属触媒を予め反応装置の外で数ナノメートルから数百ナノメートルの範囲の粒径に調整した後、該微粒金属触媒を反応装置内に形成した高勾配磁場で保持しつつエチレンや一酸化炭素などの原料ガスと接触させて熱分解によりカーボンナノファイバーを生成せしめ、一定時間経過後に磁場を消磁して該カーボンナノファイバーをガス中に浮遊させると共にバイパス管路内に設けたフィルターで捕捉することを特徴とする、カーボンナノファイバーの製造方法。

【請求項3】 予め反応装置の外で数ナノメートルから数百ナノメートルの範囲の粒径に調整した鉄やニッケルやコバルトなどの微粒金属触媒を、反応装置内に設けたガス透過膜上に堆積させると共に上方からエチレンや一酸化炭素などの原料ガスを供給して熱分解によりカーボンナノファイバーを生成せしめ、一定時間経過後にガスを逆流して該カーボンナノファイバーをガス中に浮遊させてフィルターで捕捉することを特徴とする、カーボンナノファイバーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、水素などを高密度で吸着する特性を有するカーボンナノファイバーの迅速な製造方法に係わる。

## 【0002】

【従来の技術】鉄やニッケルやコバルトなどの金属触媒を用いてエチレンなどの hidrocarbon ガスや一酸化炭素などを熱分解して得られるカーボンナノファイバーが、最近水素吸蔵合金以上に水素ガスを吸蔵するという驚異的な実験結果が発表され、水素吸蔵材料として注目されている。この水素吸蔵のメカニズムは完全に明らかにされていないが、水素吸蔵合金は比重が重く繰り返し使用で粉化するなどの欠点があるので、合金と同等以上の貯蔵性能が安定的に証明されれば、燃料電池などの水素吸蔵材料として活用できるので、現在各所でその性能が追試されている。

【0003】また、現在リチウムイオン二次電池の陰極に使用されているカーボンのリチウムイオン吸蔵能力は電池の容量を左右する重要な因子なので、この陰極にカーボンナノファイバーを用いることによってリチウムイオンの吸蔵能力を増やすことができれば、電池容

量の飛躍的向上が期待できる。

【0004】前記カーボンナノファイバーは、図3の模式図に示すように微粒金属触媒1を核にして偏平な炭素片2がほぼ $G=0.34$ ナノメートルの隙間をもって成長した、太さ $D$ =数〜数百ナノメートル、長さ $L$ =数ミクロン、程度の微小な炭素繊維であるが、核となる微粒金属触媒1の生成過程は、原料ガスが触媒金属と接触して炭素が触媒金属上に堆積し、この炭素が金属内に拡散して金属炭化物となり、この炭化物の体積変化で生じた応力で金属触媒の表面が破損崩壊して微粒子になると推定されている。いずれにせよ結果的に金属触媒は消耗し、微粒子となってカーボンナノファイバーの核になることが電子顕微鏡の観察で確認されている。このような過程を経てカーボンナノファイバーの核となる微粒金属触媒1の生成にはかなり時間が掛かるので、従来の実験室における固定触媒反応法では、核となる微粒金属触媒1の生成時間がカーボンナノファイバー3の生成時間を左右する結果となり、製造速度を遅らせて大量需要に応える上での大きな問題となっていた。

【0005】この対策として、予め数〜数百ナノメートルの粒径に調整済みの金属微粒子を触媒とする方法が考えられるが、このような超微粒子の終末速度（ガスに伴って飛翔する速度）は極めて小さいので、触媒微粒子を静止した状態で反応させようとしても、従来の上向流型固定層の適用は困難である。といって、触媒を原料ガス中に浮遊させた状態で反応させようとするれば、微粒子相互の繰返す衝突によって折角成長した炭素片の破壊脱落が問題になる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】以上に鑑みこの発明は、カーボンナノファイバーの生成速度を高め、大量需要に応え得る迅速な製造方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1に記載の発明は、予め反応装置の外で数ナノメートルから数百ナノメートルの範囲の粒径に調整した鉄やニッケルやコバルトなどの微粒金属触媒を、反応装置内に静止した状態でエチレンや一酸化炭素などの原料ガスと接触させて熱分解し、一定時間経過後に生成したカーボンナノファイバーをガス中に浮遊させてフィルターで捕捉することを特徴とする、カーボンナノファイバーの製造方法である。

【0008】また請求項2に記載の発明は、熱分解温度以上の温度で磁性を有するコバルトなどの金属触媒を予め反応装置の外で数ナノメートルから数百ナノメートルの範囲の粒径に調整した後、該微粒金属触媒を反応装置内に形成した高勾配磁場で保持しつつエチレンや一酸化炭素などの原料ガスと接触させて熱分解によりカーボンナノファイバーを生成せしめ、一定時間経過後に磁場を

消磁して該カーボンナノファイバーをガス中に浮遊させると共にバイパス管路内に設けたフィルターで捕捉することを特徴とする、カーボンナノファイバーの製造方法である。

【0009】また請求項3に記載の発明は、予め反応装置の外で数ナノメートルから数百ナノメートルの範囲の粒径に調整した鉄やニッケルやコバルトなどの微粒金属触媒を、反応装置内に設けたガス透過膜上に堆積させると共に上方からエチレンや一酸化炭素などの原料ガスを供給して熱分解によりカーボンナノファイバーを生成せしめ、一定時間経過後にガスを逆流して該カーボンナノファイバーをガス中に浮遊させてフィルターで捕捉することを特徴とする、カーボンナノファイバーの製造方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を実施例に基づき図面を参照して説明する。図1は請求項2の実施例の説明図、図2は請求項3の実施例の説明図、図3はカーボンナノファイバーの模式図、をそれぞれ示す。なお、図2、図3において、図1と同じ符号を付した部分は同一又は相当部分を示す。

【0011】図1によって請求項2に記載の発明の実施形態例を説明すると、カーボンナノファイバーの製造装置は、ガス調整槽4、熱分解反応装置5、ガス循環管路6、バイパス管路7内に設けたガスフィルター8、ガス循環ブローワー9およびガス循環管路6とバイパス管路7を切替える切替え弁10、11、12、13で構成されている。ガス調整槽4にはガスの組成と温度を常に最適状態に維持せしめるために、内部に加熱器14や冷却器15が、またエチレンなどのハイドロカーボンガスや一酸化炭素などの原料ガス16の自動調整弁17と還元用の水素ガス18の自動調整弁19が設けられている。また、熱分解反応装置5の内部には熱分解温度以上で磁性を有するウール状金属20を充填してその回りに配した電磁石21によって高勾配磁場が形成されるようになっている。しかして、熱分解反応装置5の直前の管路に触媒供給装置22を設け、予め数ナノメートルから数百ナノメートルの範囲の粒径に調整されたコバルトなどの微粒金属触媒1を一定量自動供給し得るように配備してある。なお、図中3は生成捕捉されたカーボンナノファイバー、23は非磁性不純物24を捕捉するフィルター、をそれぞれ示す。

【0012】以上の構成において、以下に製造方法を説明する。起動時は触媒供給装置22から微粒金属触媒1を熱分解反応装置5に供給すると共に電磁石21を励起し、微粒金属触媒1をウール状金属20で形成された高勾配磁場で保持した後、自動調整弁19を開いて系内に水素ガス18を導入し、微粒金属触媒1を含め系内を還元状態に維持する。次いで自動調整弁17を開きハイドロカーボンガスや一酸化炭素などの原料ガス16を導入

する。熱分解反応の進行に伴ってガス調整槽4内のガス組成は常に変化するので、自動調整弁17、19によりガス組成を最適値に維持するように自動調整すると共に、加熱器14及び／又は冷却器15によってガスの温度を最適の熱分解温度（例えば600℃）に調整する。ガス調整槽4内で調整された原料ガスは、循環管路6内を循環する間に、熱分解反応装置5内のウール状金属20が形成する高勾配磁場に保持されている微粒金属触媒1と接触して反応し、該微粒金属触媒1を核として偏平な炭素片2が逐次成長してカーボンナノファイバー3が生成する。一定時間を経過してカーボンナノファイバー3の生成が完了した時点で、切替え弁10、11、12、13を切替えて原料ガスをバイパス管路7に導き、ガス中に浮遊するカーボンナノファイバー3をガスフィルター8で捕捉、回収する。尚、カーボンナノファイバー3の純度を向上させる目的で、管路6の一部に図示のようにフィルター23を設け、熱分解で生成するガス中の非磁性不純物24を捕捉・排出するとよい。

【0013】次に、図2によって請求項3に記載の発明の実施形態例を説明すると、カーボンナノファイバーの製造装置はガス調整槽4、二つの熱分解反応装置5、5'、ガス循環管路6、ガス逆循環管路25に設けたガスフィルター8、ガス循環ブローワー9、ガス逆循環ブローワー26、およびガス循環管路6とガス逆循環管路25を切替える切替え弁A、B、C、D、E、F、G、Hで構成されている。前記同様に、ガス調整槽4には加熱器14、冷却器15、原料ガス16の自動調整弁17、還元用の水素ガス18の自動調整弁19などが設けられ、また熱分解反応装置5、5'の直前には触媒供給装置22を設けて予め調整された微粒金属触媒1を一定量自動供給し得るように配備してある。しかして熱分解反応装置5、5'の内部にはガス透過膜27を水平に設け、上部から散布供給された微粒金属触媒1がガス透過膜27の上面にほぼ均等に堆積し得るように構成する。

【0014】以上の構成において以下に製造方法を説明する。図示の状態は、黒塗りの切替え弁A、D、E、Hは閉弁し白抜き切替え弁B、C、F、Gは開弁しており、一方の熱分解反応装置5はガス循環管路6と連通し、片方の熱分解反応装置5'はガス逆循環管路25と連通している。起動時は触媒供給装置22により微粒金属触媒1を熱分解反応装置5の上部から散布供給して微粒金属触媒1をガス透過膜27の上面にほぼ均等に堆積せしめた後、前記同様に自動調整弁19を開いて系内に水素ガス18を導入し、微粒金属触媒1を含め系内を還元状態に維持し次いで自動調整弁17を開き原料ガス16を導入する。前記同様に自動調整弁17、19によりガス組成をまた加熱器14及び／又は冷却器15によりガス温度を常に最適値に維持しつつ、ガス調整槽4内で調整された原料ガスは、循環管路6を循環する間に、熱分解反応装置5内のガス透過膜27上に堆積された微粒

金属触媒1と接触して反応し、前記同様にカーボンナノファイバー3が生成する。この間にガス逆循環管路25においては、片方の熱分解反応装置5'のガス透過膜27上に生成され堆積していたカーボンナノファイバーは、逆方向のガス流で吹飛ばされてガス中に浮遊し、ガスフィルター8で捕捉、回収される。一定時間を経過して、熱分解反応装置5内のカーボンナノファイバー3の生成が完了した時点で、切替え弁A~Hの開閉を逆にして熱分解反応装置5と5'を切替えることにより同様のサイクルが繰返される。

【0015】

【発明の効果】本発明は、以上説明したように構成されているので、以下に記載されるような効果を奏する。

【0016】カーボンナノファイバーの核となる微粒金属触媒を予め反応装置の外で調整するので、①カーボンナノファイバーの生成時間に大きな影響を与える核の生成時間を反応時間から除外できる、②微粒金属触媒の比表面積が大きくなるので反応速度の向上に寄与する、などによりカーボンナノファイバーの生成速度を高め、大量需要に応え得る迅速な製造方法を提供できる。また、カーボンナノファイバーの太さDは核となる微粒金属触媒の粒径に大きく影響されるので、③予め反応装置の外で微粒金属触媒の粒径範囲を調整することにより、好ましい太さDを有する均質かつ良質なカーボンナノファイバーを製造することができる。また請求項2に記載の発明によれば、④熱分解で生成する非磁性不純物を除去し得るので、カーボンナノファイバーの純度を高めること

もできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の請求項2に記載の実施例の説明図を示す。

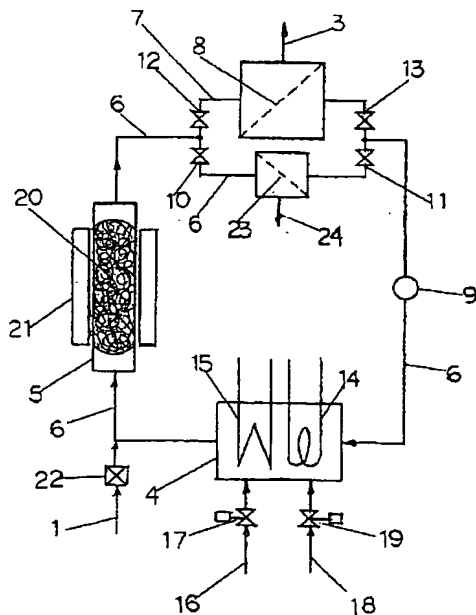
【図2】本発明の請求項3に記載の実施例の説明図を示す。

【図3】カーボンナノファイバーの模式図を示す。

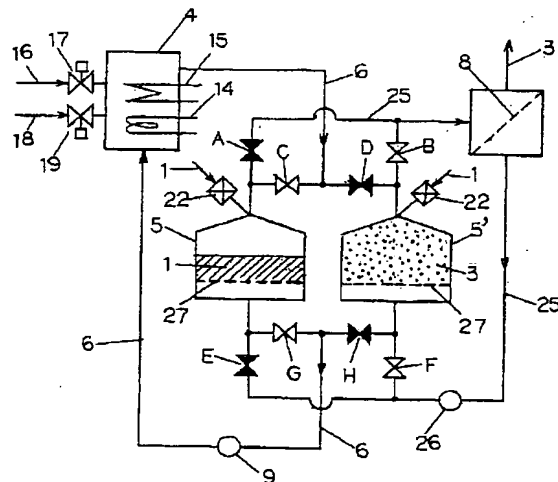
【符号の説明】

- 1 微粒金属触媒
- 2 炭素片
- 3 カーボンナノファイバー
- 4 ガス調整槽
- 5 熱分解反応装置
- 6 ガス循環管路
- 7 バイパス管路
- 8 ガスフィルター
- 9 ガス循環ブロー
- 10~13 切替え弁
- 16 原料ガス
- 20 ウール状金属
- 21 電磁石
- 22 触媒供給装置
- 25 ガス逆循環管路
- 26 ガス逆循環ブロー
- 27 ガス透過膜
- A~H 切替え弁

【図1】



【図2】



【図3】

